

10/507425

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: WON-KOOK, ET AL.

DT09 Rec'd PCT/PTO 09 SEP 2004

For: UNIFIED POLARIZING PLATE AND METHOD FOR PREPARING  
THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop PCT  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

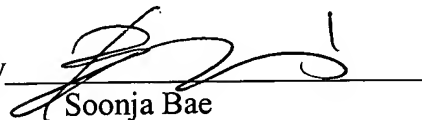
Applicants hereby claim the benefits of the filing date of February 6, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0007474 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By

  
Soonja Bae  
Reg. No. (SEE ATTACHED)  
Cantor Colburn LLP  
55 Griffin Road South  
Bloomfield, CT 06002  
PTO Customer No. 23413  
Telephone: (860) 286-2929  
Fax: (860) 286-0115

Date: September 9, 2004

REC'D 23 FEB 2004  
WIPO

PCT/KR 2004/000226  
RO/KR 06.02.2004

Rec'd PCT/PTO 09 SEP 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0007474  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 06일  
Date of Application FEB 06, 2003

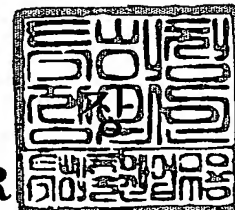
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004      년 02      월 06      일

특      허      청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.06
【발명의 명칭】	일체형 편광판 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	UNIFIED POLARIZING PLATE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김원국
【성명의 영문표기】	KIM, WON KOOK
【주민등록번호】	671203-1108524
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 황실타운아파트 115동 1203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전성호
【성명의 영문표기】	CHUN, SUNG HO
【주민등록번호】	650325-1018836
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 8동 505호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤성철
【성명의 영문표기】	YOON, SUNG CHEOL
【주민등록번호】	701013-1495816

【우편번호】 305-729  
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 1103호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 임태선  
【성명의 영문표기】 LIM, TAE SUN  
【주민등록번호】 730712-1641414  
【우편번호】 305-340  
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG사원 사원기숙사 3동 410호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 김현  
【성명의 영문표기】 KIM, HEON  
【주민등록번호】 730510-2641430  
【우편번호】 305-340  
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 2동 308호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 이정민  
【성명의 영문표기】 LEE, JUNG MIN  
【주민등록번호】 750115-2727814  
【우편번호】 305-340  
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 7동 204호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 유정수  
【성명의 영문표기】 YU, JEONG SU  
【주민등록번호】 590103-1025014  
【우편번호】 305-345  
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 107동 1501호  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 황인석  
 【성명의 영문표기】 HWANG, IN SEOK  
 【주민등록번호】 620707-1047618  
 【우편번호】 305-340  
 【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 101동 804호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김범석  
 【성명의 영문표기】 KIM, BEOM SEOK  
 【주민등록번호】 741206-1117223  
 【우편번호】 305-340  
 【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 388-11 LG화학 신연립 203호  
 【국적】 KR

## 【심사청구】

청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의  
 한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
 유미특허법인 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	39 면	39,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	28 항	1,005,000 원
【합계】		1,073,000 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 투명 보호층/편광막/투명 보호층의 순서로 이루어진 편광판의 기본구조에서 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 고리형 올레핀계 투명 필름을 편광막의 적어도 어느 한 면에 보호층으로 사용하여 네가티브 C-플레이트(C-plate)로서 광학 보상 기능과 편광판의 기능을 함께 하는 일체형 편광판에 관한 것이다.

## 【색인어】

일체형 편광판, 광학 보상 필름, 네가티브 복굴절율, 고리형 올레핀계 중합체

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

일체형 편광판 및 이의 제조방법{UNIFIED POLARIZING PLATE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 투명보호층/편광막/투명보호층으로 이루어진 편광판의 기본구조에서 적어도 한 면의 투명 보호층이 두께 방향으로 네가티브 복굴절률을 가진 필름으로서, 더욱 상세하게는 네가티브 C-플레이트(Negative C-plate)의 역할과 편광판의 역할을 함께 할 수 있는 일체형 편광판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 최근 액정 평판 디스플레이는 소형 크기인 휴대용 전화기(Mobile phone), 노트북 모니터에서부터 중대형 크기 디스플레이 디바이스인 컴퓨터 모니터(computer monitor) 및 TV로 대면적화 되어 가고 있는 추세이다. 특히 중대형 크기의 액정 디스플레이의 경우, 넓은 각도의 광시야각에서 선명한 화질을 갖고 구동셀의 ON/OFF시의 밝기 콘트라스트(contrast)를 향상 하는 일은 경쟁력 있는 디스플레이의 품질을 확보하는데 중요하다.
- <3> 이와 같은 이유로, 이중 분역(Dual Domain) TN, ASM(Axially symmetric aligned microcell), VA(vertical alignment), SE(surrounding electrode), PVA(Patterned VA), IPS(In-Plane Switching) 모드 등의 다양한 액정 모드(mode)의 디스플레이가 개발되고 있다. 이들 각각의 모드는 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라

서 이들 액정 모드의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구된다.

- <4> 다양한 모드의 액정 디스플레이의 광학 보상을 하기 위해서는 정밀하고 효과적으로 광학 이방성을 제어할 수 있는 광학 필름을 개발하는 것이 중요하다. 광학 이방성은 하기 수학식 1과 수학식 2와 같이 면내의 위상차 값인  $R_e$ 와 면내의 고속 축(fast axis; y-axis)과 두께 방향(z-axis)의 위상차 값인  $R_{th}$ 로 나눌 수 있다.

<5> (수학식 1)

<6> 
$$R_e = \Delta(n_x - n_y) \times d$$

<7> (수학식 2)

<8> 
$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

<9> 상기 수학식 1, 및 2의 식에서,

- <10>  $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis; x-axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 면내의 고속 축(fast axis; y-axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향(z-axis)의 굴절률이고,  $d$ 는 필름의 두께이다.

- <11> 상기 수학식 1 및 2의 식으로부터 얻는  $R_e$  또는  $R_{th}$ 의 한 성분이 다른 값보다 아주 클 경우 일축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로 사용할 수 있으며, 두 성분의 절대값이 모두 0 보다 크고 유사할 경우 이축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로 사용할 수 있다.

- <12> 일축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로서는 크게 A-플레이트(A-plate;



$n_x \neq n_y \equiv n_z$ ) 와 C-플레이트(C-plate;  $n_x \equiv n_y \neq n_z$ )가 있다. 액정으로 인한 편광된 광축의 보상만을 고려할 경우 이상적인 보상필름은 액정 층(layer)의 광축에 거울상의 광축을 갖고 있어야 하며, 따라서 면 방향의 굴절률 보다 두께 방향의 굴절률이 크게 배향된 VA 모드나 TN 모드의 액정 디스플레이의 경우 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence)을 갖는 네가티브(negative) C-플레이트(C-plate)가 요구된다.

<13> 네가티브 C-플레이트(Negative C-plate)는  $R_e$  값이 아주 작으므로,  $R_{th}$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률  $n_y$  와 필름의 면과 입사광의 각이  $\theta$ 일 경우 굴절률  $n_\theta$ 의 차이인  $\Delta(n_y - n_\theta)$  와 광진행 경로의 길이와의 곱으로 표현되는  $R_\theta$ 를 측정하여 하기 수학식 3으로 표시되는 관계식으로부터 구할 수 있다.

<14> (수학식 3)

$$\text{<15> } R_{th} = \frac{R_\theta \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

<16> 상기 수학식 3의 식에서,  $\theta_f$  는 내각(internal angle)이다.

<17> 이와 같이 네가티브 C-플레이트로 적용할 수 있는 고분자 재료는 디스코틱 액정(예: 미국특허 제5,583,679호)과 주쇄에 평평한(planar) 페닐기(phenyl group)를 가지고 있는 폴리 이미드(예: 미국특허 제5,344,916호)가 있다.

<18> 이들 재료들은 두께 방향으로의 복굴절율이 지나치게 크며 가시광선에서의 광흡수가 있어서 편광막의 보호층으로 사용하기에 적합한 두께인 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 로 구현하기에는 어려움이 있다. 따라서 상기 물질들을 편광막의 보호층에 사용할 경우 투명 보호층 위에 정밀 코팅을 하여 사용해야 하므로 코팅 공정시 발생하는 비용뿐만 아니라 비교적 큰 복굴절률로 인해 코팅 두께의 미소한 차이에 의해서도 큰 위상차의 불균일을 가져오며, 코팅기재 필름 표면에 남아

있거나 코팅 용액에 존재하는 먼지 등의 이물로 인한 광학적 결함(defect) 등과 같은 문제가 있다. 또한 이들 방향족 화합물을 포함하는 물질은 파장에 따라 위상차의 변화율이 크므로 상기 재료를 보상필름으로 사용하였을 경우, 상기 재료들로부터 기인하는 파장 분산에 대한 보상도 고려하여야 하는 어려움이 따른다.

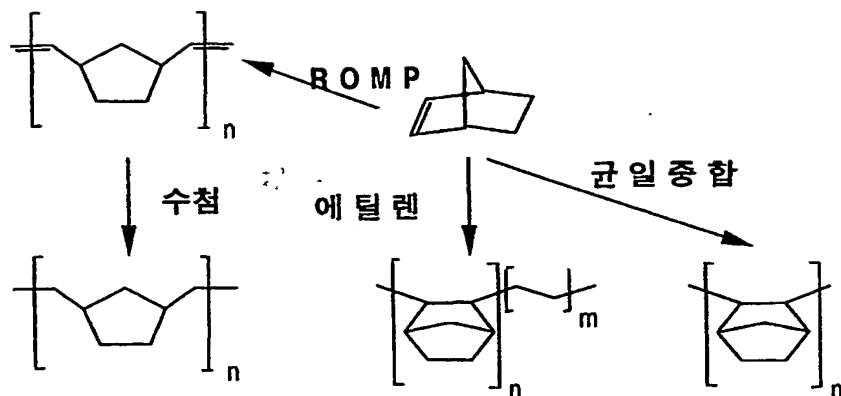
<19> 종래의 편광판은 폴리비닐알코올 재질의 편광막과 그의 양면에 편광막을 보호하는 트리아세이트 셀룰로오즈 (TAC) 보호층으로 구성되어있다. 이러한 편광판은 두께 방향의 광학 보상을 위하여 편광판의 보호층 위에 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 디스코틱 액정과 같은 유기물질을 코팅하거나, 점착제 또는 점착제를 사용하여 한 장 이상의 미소한 두께 방향의 복굴절율을 갖는 필름을 보호층 위에 합지하는 공정을 사용하여 제조하므로 제조공정이 복잡하여 경제성에서 불리하다.

<20> 또한 종래의 편광판의 보호층인 TAC(Triacetata cellulose)은 편광막의 보호기능은 우수하나, 비교적 높은 수분 흡습성을 보이므로 고온, 고습의 환경에서 빛샘, 편광도의 저하와 같은 문제가 발생하고, 내구성이 좋지 않은 문제점이 있다.

<21> 한편 고리형 올레핀의 공중합체는 문헌 등을 통하여 잘 알려져 있으며, 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수가 낮으며 흡습성이 낮고 무정형이며 파이-콘쥬게이션( $\pi$ -conjugation)으로 인한 가시광선 영역에서의 광흡수가 없어서 우수한 광 투과성을 갖는다. 고리형 단량체를 중합하는 방법은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합 및 균일 중합 등이 있다. 하기 반응식 1에서 보여 주듯이 같은 단량체를 이용해 각각 다른 중합 방법을 적용할 경우 각각 다른 구조를 가진 중합체가 얻어지며, 이들 중합체의 물성도 각각 다르다.

<22> [반응식 1]

<23>



<24> 균일계 촉매를 사용하여 부가 중합으로 얻어진 고리형 올레핀계 부가 중합체는 ROMP나 에틸렌과의 공중합으로 이루어진 중합체와는 달리 모든 주쇄의 단량체 유닛(unit)에 딱딱하고 (rigid)하고 입체적으로 벌키(bulky)한 고리구조를 가지고 있다. 따라서 고분자 사슬의 배향 성질(conformational property)이 ROMP나 에틸렌과의 공중합으로 이루어진 중합체와는 다르며, 이들보다 비교적 높은 유리전이 온도를 갖는 무정형 고분자이다. 특히 유기금속 화합물을 촉매로 사용하여 부가 중합으로 이루어진 분자량이 비교적 큰 폴리노보넨계 중합체는 대부분 극성기가 없는 알킬 노보넨이거나 올레핀과의 공중합체 또는 약한 극성의 트리-에톡시 실릴 (tri-ethoxy silyl) 노보넨을 단량체로 하는데, 이들은 아주 낮은 유전율을 가지고 있으며 전기적으로 아주 우수한 등방성을 갖는다(J. Appl. Polym. Sci. Vol 80, p2328, 2001).

<25> 탄화수소로 이루어진 폴리머에 치환기를 도입하는 방법은 폴리머의 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있는 유용한 방법이다. 그러나 종종 이러한 치환기에 있는 자유전자쌍이 활성 촉매점과 반응하여 촉매의 독으로 작용하기 때문에 치환기를 폴리머에 도입하는 것은 쉬운 일이 아니다. 치환기가 있는 고리형 단량체를 중합하는 경우 얻어진 폴리머는 분자량이 낮다.

일반적으로 노보넨계 고분자들은 후 전이 유기금속 촉매를 이용하여 중합하는데 이들 대부분의 촉매들은 에스테르기나 아세테이트기와 같은 극성기를 포함한 단량체를 중합시키는데 낮은 활성을 보이며, 생성된 고분자는 일반적으로 분자량이 10,000 이하이다(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol 20, 2802-2812, Goodall et al., USP5,705,503).

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <26> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 네가티브 C-플레이트(Negative C-plate)의 역할과 편광막의 투명 보호층의 역할을 함께 할 수 있는 두께 방향으로 네가티브 복굴절을 갖는 투명필름을 편광막의 보호층으로 사용하여 네가티브 C-플레이트(C-plate)로서 광학 보상 기능과 편광판의 기능을 함께 하는 일체형 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <27> 본 발명의 다른 목적은 파장에 따른 복굴절율의 변화가 적은 두께 방향으로 네가티브 복굴절을 가지는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 함유하는 투명 필름을 광학보상 보호필름으로 편광막의 적어도 어느 한 면에 합지(lamination)되어 있는 일체형 편광판 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명에서 정의하는 광학 보상 보호필름이란 두께 방향으로 네가티브 복굴절을 갖는 두께 50~150  $\mu\text{m}$  범위에서  $R_{th}$ 가 100 ~ 600 nm 범위이며 또한 편광막의 보호층으로 사용된 필름을 정의한다.
- <28> 본 발명의 다른 목적은 고리형 올레핀에 도입하는 기능기의 종류 및 함량을 조절하여 필름의 두께 방향의 복굴절을 조절할 수 있는 투명필름을 편광막의 보호층으로 사용하는 일체형 편광판 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

<29> 본 발명의 또 다른 목적은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 내흡습성이 우수한 투명 필름을 편광막의 보호층으로 사용하는 내구성이 우수한 편광판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<30> 본 발명의 또 다른 목적은 두께 방향으로 네가티브 복굴절(negative birefringence)를 가지는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 투명필름을 보상 보호필름으로 포함하는 일체형 편광판을 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<31> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

<32> a) 편광막; 및

<33> b) 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 투명 필름의 보호층

<34> 을 포함하는 편광판을 제공한다.

<35> 또한 본 발명은 하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값( $R_{th}$ )은 30 내지 1000 nm이고, 파장 분산 특성인 일정한 경사각에서 관찰되는 두 파장에서의 위상차비는 ( $R_{450}/R_{550}$ )이 1 내지 1.05 이고, ( $R_{650}/R_{550}$ )이 0.95 내지 1 인 광학 이방성 투명 필름을 편광막의 적어도 어느 한 면에 합지한 일체형 편광판을 제공한다:

<36> 상기  $R_{450}$ 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고,  $R_{550}$ 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며,  $R_{650}$ 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이며,

<37> (수학적 식 1)

<38>  $R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$

<39> 상기 수학적 식 1의 식에서,

- <40>  $n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,
- <41>  $n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,
- <42>  $d$ 는 필름의 두께이다.
- <43> 또한 본 발명은 두께 방향으로 네가티브 복굴절을 갖는 편광판의 제조방법에 있어서,
- <44> a) 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 노보넨계 부가 중합체를 제조하는 단계;
- <45> b) 상기 노보넨계 부가 중합체를 용매에 용해하여 노보넨계 부가 중합체 용액을 제조하는 단계;
- <46> c) 상기 노보넨계 부가 중합체 용액을 기판 위에 코팅, 또는 캐스팅하고 건조하는 캐스팅(casting) 단계; 및
- <47> d) 상기 캐스팅 된 필름을 편광막과 합지하는 단계
- <48> 를 포함하는 편광판의 제조방법을 제공한다.
- <49> 또한 본 발명은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형 광학 이방성 필름을 편광막의 보호층으로 포함하는 일체형 편광판을 포함하는 액정 표시 장치를 제공한다.
- <50> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <51> 본 발명자들은 일반적인 고리형 올레핀의 배향 유닛(conformational unit)이 딱딱하고 (rigid) 벌키(bulky)하여 연장된 배향(extended conformation)을 이루므로 단분자에서의 이방성을 가질 수 있으며, 또한 연장된 배향(extended conformation)을 갖는 노보넨계 고분자에 극성기를 도입하면, 뭉뭉한(compact) 배향(conformation)을 갖고 있는 고분자의 경우보다 극성기의 도입으로 분자간(intermolecular)의 상호작용(interaction)이 증가하게 되며, 따라서 분자

간의 충전(packing)에 방향성(directional order)을 갖게 되어 광학적, 및 전기적으로 이방성을 더욱 가지게 됨을 발견하였고, 또한 상기 고리형 올레핀 부가중합체로 이루어진 필름은 두께 방향에서의 위상차 값이 편광막의 보호층으로 사용할 수 있는 물성이 될 수 있는 두께 30 내지 200  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 두께 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 에서  $R_{th}$  값이 50~800 nm를 갖고 있으며, 이들은 파장에 대한 변화가 아주 작음을 발견하게 되었으며, 또한 이들 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 필름들은 수분 흡습성이 낮으며, PVA와의 접착력도 우수하여 편광막의 보호층으로 사용될 때 우수한 내구성을 갖는 것을 발견함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

<52> 본 발명은 두께 방향의 광학 보상을 위하여 편광막의 보호층 위에 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 디스코틱 액정과 같은 유기물질을 코팅하거나 점착제 또는 점착제를 사용하여 한 장 이상의 미소한 두께 방향의 복굴절율을 갖는 필름을 보호층 위에 합지하는 종래의 편광판과 달리, 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 고리형 올레핀계 보상 보호 필름을 편광막의 적어도 한면에 보호층으로 적용한 일체형 편광판을 제공하는 것이다.

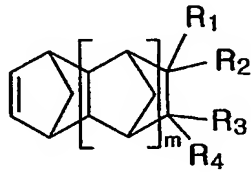
<53> 본 발명에서 정의하는 보상 보호 필름이란 두께 방향으로 네가티브 복굴절율을 갖는 30 내지 200  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 네가티브 C-플레이트(C-plate)를 PVA 편광막의 보호층으로 사용할 수 있는 필름이며, 일체형 편광판이란 상기 보상 보호 필름을 PVA 편광막의 적어도 어느 한 면에 적층한 편광판이다.

<54> 본 발명은 이를 위하여, 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름을 편광막의 보호층으로 사용한 일체형 편광판을 제공한다. 특히 노보넨계 단량체를 부가 중합 방법으로 제조하여 얻는 고리형 올레핀 부가 중합체를 함유하는 필름을 편광막의 적어도 어느 한 면에 보호층으로 사용한 일체형 편광판과 이의 제조방법 및, 이를 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

<55> 본 발명의 노보넨계 단량체를 부가 중합 방법으로 제조되는 고리형 올렌핀계 부가 중합체는 하기 화학식 1과 같은 단량체를 단독으로 사용하거나 혹은 둘 이상 이용하여 부가 중합시킨 중합체를 포함한다.

<56> (화학식 1)

<57>



<58> 상기 화학식 1의 식에서,

<59>  $m$ 은 0 내지 4의 정수이고,

<60>  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$  는 각각 독립적으로, 또는 동시에, 수소; 할로젠;

<61> 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는

<62> 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl), 할로알케닐(haloalkenyl), 또는 할로비닐(halovinyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 할로시클로알킬(halocycloalkyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 할로아릴(haloaryl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 할로아랄킬(haloaralkyl); 탄소수 3 내지 20의 할로알키닐(haloalkynyl); 및 적어도 하나 이상의

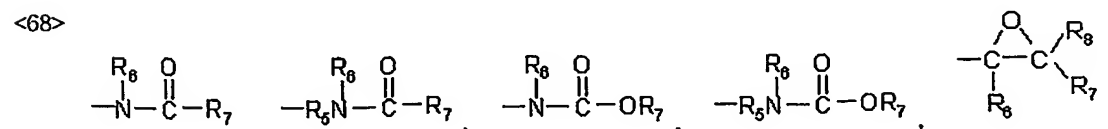
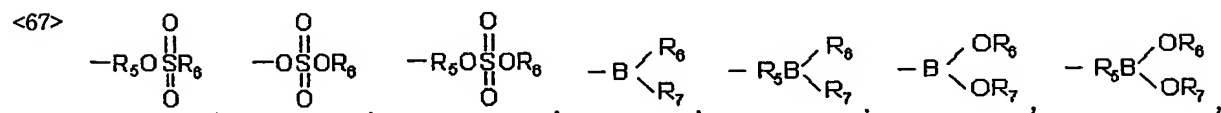
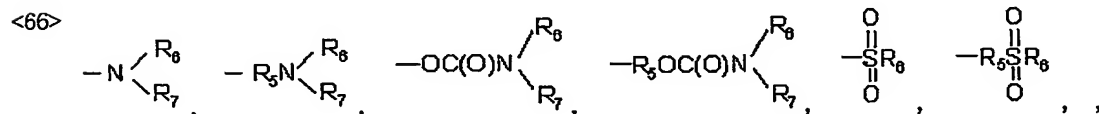
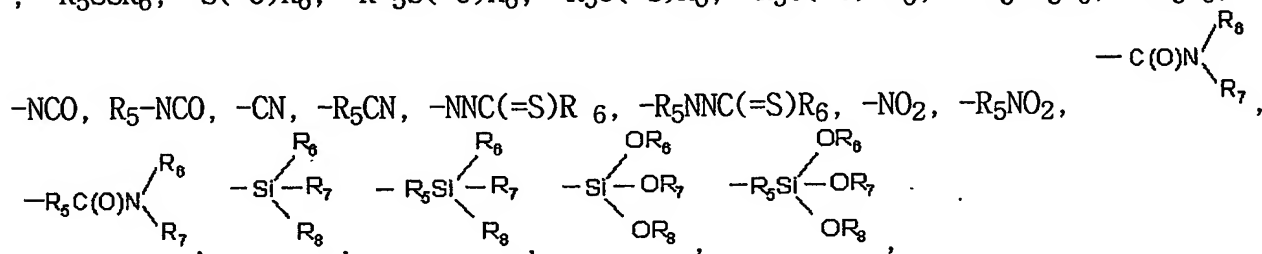


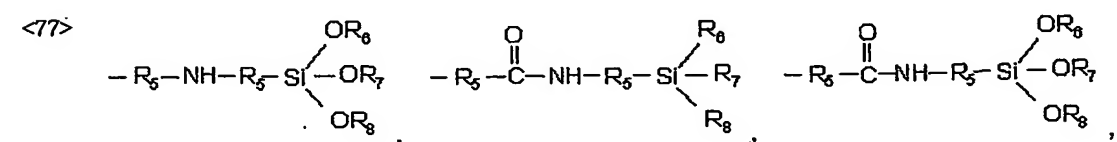
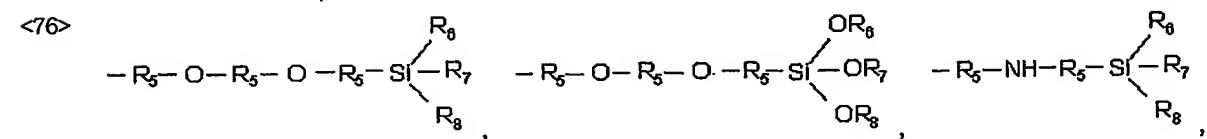
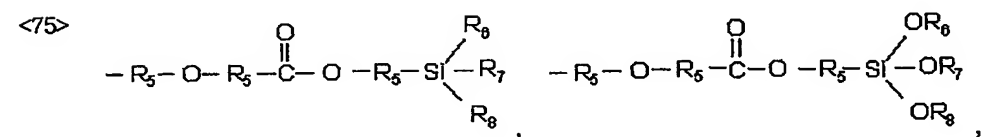
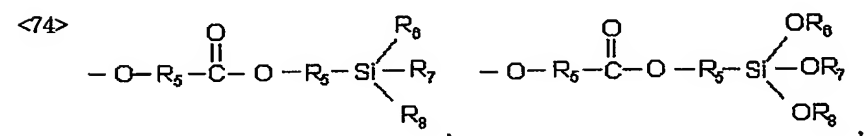
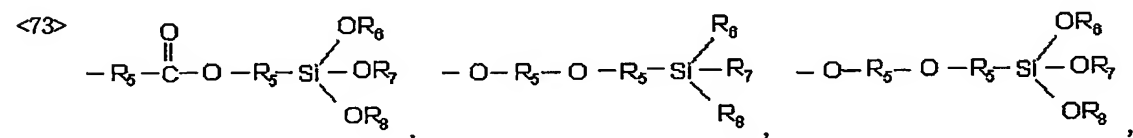
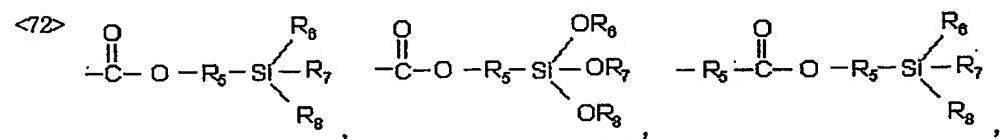
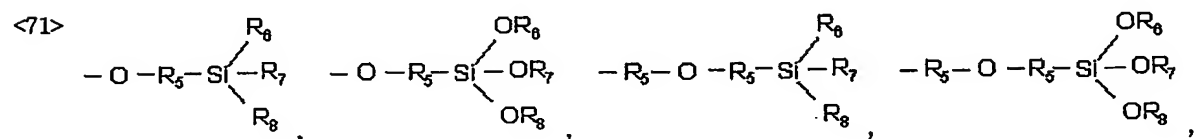
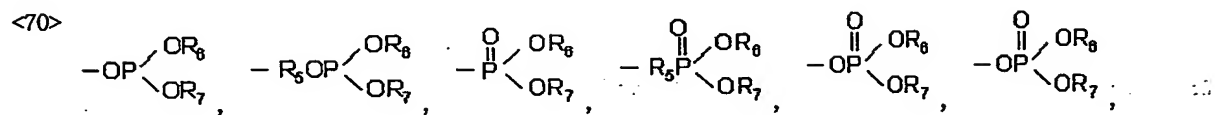
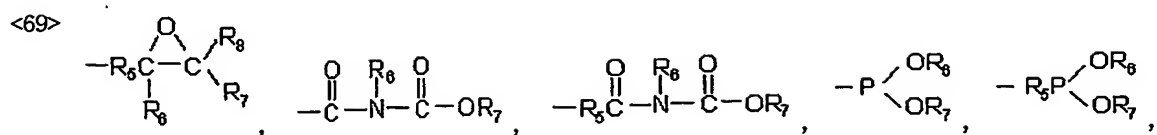
산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

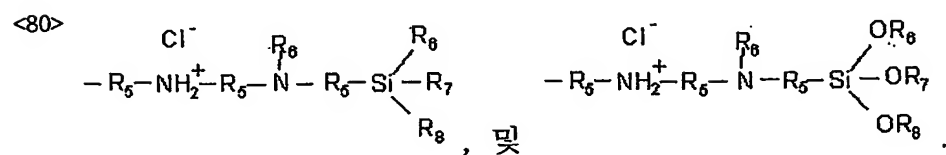
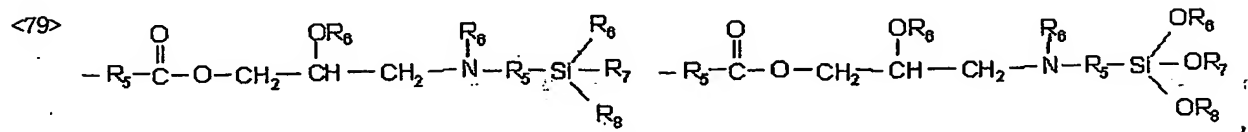
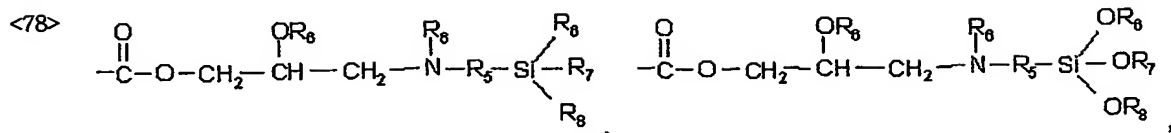
<63> 상기  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$  는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면  $R_1$  과  $R_2$ , 또는  $R_3$  와  $R_4$  가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는  $R_1$  또는  $R_2$  가  $R_3$  및  $R_4$  중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

<64> 상기 화학식 1의 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)는 하기 작용기로부터 선택될 수 있으며, 이들로만 한정되는 것은 아니다.

<65>  $-C(O)OR_6$ ,  $-R_5C(O)OR_6$ ,  $-OR_6$ ,  $-OC(O)OR_6$ ,  $-R_5OC(O)OR_6$ ,  $-C(O)R_6$ ,  $-R_5C(O)R_6$ ,  $-OC(O)R_6$ ,  $-R_5OC(O)R_6$ ,  $-(R_5O)_p-OR_6$ ,  $-(OR_5)_p-OR_6$ ,  $-C(O)-O-C(O)R_6$ ,  $-R_5C(O)-O-C(O)R_6$ ,  $-SR_6$ ,  $-R_5SR_6$ ,  $-SSR_6$ ,  $-R_5SSR_6$ ,  $-S(=O)R_6$ ,  $-R_5S(=O)R_6$ ,  $-R_5C(=S)R_6$ ,  $-R_5C(=S)SR_6$ ,  $-R_5SO_3R_6$ ,  $-SO_3R_6$ ,  $-R_5N=C=S$ ,







<81>      상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)의 각각의 R<sub>5</sub> 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이고,

<82>      각각의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub> 은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴, 아릴록시, 할로아릴록시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이며,

<83>      각각의 p는 1 내지 10의 정수이다.

<84> 본 발명의 노보넨계 단량체는 하기 화학식 2와 같은 최소한 하나의 노보넨(바이시클로 [2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 단량체를 뜻한다.

<85> (화학식 2)

<86>



<87> 본 발명의 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름의 재질인 노보넨계 부가 중합체는 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 제조되는 모든 고리형 올레핀계 중합체가 사용될 수 있으며, 부가 중합시 선택하는 촉매 시스템에 따라서 다양한 고리형 올레핀계 중합체를 제조하여 사용할 수 있다. 제조되는 부가 중합체의 종류는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 또는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체들이 될 수 있다. 특히 수평균 분자량이 10,000 이상인 극성기를 갖고 있는 노보넨계 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 부가 중합 방법은 통상적인 중합방법과 같이 용매에 중합하고자 하는 단량체, 및 촉매를 혼합하여 제조한다.

<88> 이들 고리형 올레핀계 부가 중합체는 특정의 촉매 시스템에 따라서 도입할 수 있는 극성기의 제한이 없으며, 이들 극성 작용기 또는 비극성 작용기의 종류와 양을 바꾸면 광학 이방성을 조절할 수 있는 일련의 폴리머 중합이 가능하며 이와 같은 폴리머로부터 LCD의 두께 방향으

로 광학 보상과 편광막의 보호층으로 사용할 수 있는 보상 보호 필름으로서의 적용이 가능하다.

- <89> 상기 극성기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 특히 노보넨계 단량체를 10 족의 전이금속 촉매 하에서 부가 중합하여 얻는 것이 바람직하다.
- <90> 더욱 바람직하게는 10 족의 전이금속 화합물의 촉매성분, 15족 원소를 포함하는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물의 조촉매 성분, 및 상기 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 13족 원소를 포함하는 염의 조촉매 성분을 포함하는 촉매 시스템의 촉매성분과 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체를 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하여 극성기가 도입된 고리형 올레핀계 중합체를 고수율, 고분자량으로 제조하는 것이다.
- <91> 또한 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성기가 포함된 고리형 올레핀계 중합체를 제조한다면,
- <92> i) 10 족의 전이금속 화합물;
- <93> ii) 콘 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및
- <94> iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염
- <95> 을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체에서 선택되는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하여 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중

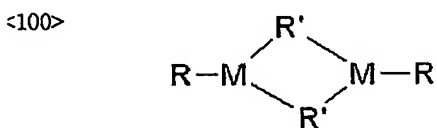
합체를 제조하는 것이 바람직하다. 그러나 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체, 및 이의 제조방법은 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

<96> 상기 i)의 10 족의 전이금속은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하다:

<97> (화학식 3)

<98>  $M(R)(R')$

<99> (화학식 4)



<101> 상기 화학식 3, 및 화학식 4의 식에서,

<102> M은 10족 금속이고,

<103> R, 및 R'은 각각 약하게 배위 될 수 있는 음이온(weakly coordinating anion)에 의해 쉽게 떨어져 나갈 수 있는 음이온의 리빙그룹(leaving group)으로서, 하이드로카빌, 할로젠, 나이트레이트(nitrate), 아세테이트(acetate), 트리플레이트(trifluoromethanesulfonate), 비스 트리플루오로메탄설포이미드(bistrifluoromethanesulfonimide), 토실레이트, 카르복실레이트, 아세틸아세토네이트, 카르보네이트, 알루미늄네이트, 보레이트,  $SbF_6^-$ 와 같은 안티모네이트(antimonate),  $AsF_6^-$ 와 같은 아세네이트(arsenate),  $PF_6^-$  또는  $PO_4^-$ 와 같은 포스페이트(phosphate),  $ClO_4^-$ 와 같은 퍼클로레이트(perchlorate),  $(R'')_2N$ 와 같은 아마이드(amide), 및  $(R'')_2P$ 와 같은 포스파이드(phosphide)로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있으며;

- <104> 이때 상기 하이드로카빌 음이온은 하이드라이드, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐 또는 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 및 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐로 이루어진 음이온군으로부터 선택될 수 있으며,
- <105> 상기 아세테이트나 아세틸아세토네이트 음이온은 각각  $[R''C(O)O]^-$  또는  $[R'''C(O)CHC(O)R''']^-$  과 같은  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합을 제공하는 음이온 리간드이고,
- <106> 상기  $R''$ ,  $R'''$ , 및  $R''''$ 은 각각 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐 또는 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이다.
- <107> 상기 ii)의 콘 각도가 적어도  $160^\circ$  인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물이 바람직하다:
- <108> (화학식 5)
- <109>  $P(R^5)_{3-c}[X(R^5)_d]_c$
- <110> 상기 화학식 5의 식에서,

- <111> X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;
- <112> c는 0 내지 3의 정수이며; X가 산소나 황이면 d는 1이고, X가 실리콘이면 d는 3이고, X가 질소이면 d는 2이며;
- <113> c가 3이고, X가 산소이면 두 개 또는 세 개의 R<sup>5</sup>는 산소와 서로 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있고; c가 0 이면 두 개의 R<sup>5</sup>는 서로 연결되어 포스파사이클(phosphacycle)을 형성할 수 있고;
- <114> R<sup>5</sup>는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있으며;
- <115> (화학식 6)
- <116> (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>P - (R<sup>6</sup>) - P(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>



- <117> 상기 화학식 6의 식에서,
- <118>  $R^5$ 는 화학식 5의 식의 정의와 동일하며;
- <119>  $R^6$ 은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.
- <120> 또한 상기 iii)의 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염은 하기 화학식 7로 표시되는 염이 바람직하다:
- <121> (화학식 7)
- <122>  $[Cat]_a[Anion]_b$
- <123> 상기 화학식 7의 식에서,
- <124> Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 ii)의 약하게 결합하는 중성의 15족 전자주개 화합물이 결합될 수 있으며;
- <125> Anion은 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄네이트,  $SbF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AlF_3O_3SCF_3^-$ ,  $SbF_5SO_3F^-$ ,  $AsF_6^-$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $CF_3CO_2^-$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $C_2F_5CO_2^-$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $CF_3CF_2CF_2CO_2^-$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $ClO_4^-$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ ),  $SO_3CF_3^-$ ,

보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

126> a 와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

127> 상기 화학식 7의 양이온을 포함하는 유기단은  $[\text{NH}(\text{R}^7)_3]^+$ , 또는  $[\text{N}(\text{R}^7)_4]^+$  인 암모늄;  $[\text{PH}(\text{R}^7)_3]^+$ , 또는  $[\text{P}(\text{R}^7)_4]^+$  포스포늄;  $[\text{C}(\text{R}^7)_3]^+$  인 카보늄;  $[\text{Si}(\text{R}^7)_3]^+$  인 실리콘으로 이루어진 군;  $[\text{Ag}]^+$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$  또는  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  으로부터 선택되는 것이바람직하다. 여기에서, 상기 각각의  $\text{R}^7$ 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬이다.

128> 또한 상기 화학식 3, 4 및 7의 보레이트 또는 알루미늄네이트는 하기 화학식 8로 표시되는 음이온, 또는 화학식 9로 표시되는 음이온이 바람직하다.

129> (화학식 8)

130>  $[\text{M}'(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})]$

131> (화학식 9)

132>  $[\text{M}'(\text{OR}^{12})(\text{OR}^{13})(\text{OR}^{14})(\text{OR}^{15})]$

133> 상기 화학식 8, 및 화학식 9의 식에서,

134> M'는 보론이나 알루미늄이고;

135> 각각의 R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, 및 R<sup>15</sup>는 할로젠; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시; 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시이다.

136> 이 촉매 시스템은 적당한 리간드를 도입하여 엔도 이성질체의 에스테르기나 아세틸기에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 고효성의 촉매 시스템으로, 에스테르기나 아세틸기의 극성기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 손쉽게 제조할 수 있게 한다.

137> 본 발명의 일체형 편광판에 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 보상 보호 필름을 제조할 때 사용되는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 가시광선 영역에서 광흡수로 인한 광손실이 없으며, 비교적 낮은 수분 흡수율을 보이고, 극성 작용기가 도입되는 경우 비극성 작용기만 존재할 때에 비하여 높은 표면 장력을 갖고 있으며, 폴리비닐알코올(PVA) 필름과의 접착력도 우수하다.

138> 본 발명의 광학 이방성 필름은 두께 방향으로 네가티브 복굴절율(negative birefringence)을 증가시키기 위해서 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체의 작용기 중에서 에스테르기나 아세틸기를 도입하는 것이 바람직하며, 이외에도 알콕시 기, 아미노 기, 하이드록실 기, 카르보닐 기, 할로젠 족 원소를 포함한 작용기를 도입할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아

니다. 하기 실시예에서 보여주듯이 노보넨에 도입할 치환기의 종류와 함량을 변화시킴에 따라 굴절율과  $R_{th}$  값을 조절할 수 있다.

<139> 일반적으로 높은  $R_{th}$  값을 얻기 위해서는 상기 화학식 1의  $m$  값이 큰 고리형 올레핀을 도입하거나, 극성 작용기의 함량을 늘이거나, 노보넨계 단량체의 치환체의 길이를 결정하는  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 에 존재하는 탄소수를 줄여서 치환체의 길이를 줄이거나, 높은 극성을 갖는 작용기를 도입하거나 혹은  $R_1$ , 또는  $R_2$  가  $R_3$ , 및  $R_4$  중의 어느 하나와 연결되어 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성한 고리형 올레핀을 도입하여 달성할 수 있다.

<140> 본 발명의 일체형 편광판에 사용되는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 보상 보호 필름은 상기에서 설명한 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름 또는 시트상으로 제조한다.

<141> 이러한 필름은 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 또는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체로부터 필름을 제조하는 것이며, 또한 1 종 이상의 이들 고리형 올레핀계 중합체의 블렌드로부터도 필름을 제조할 수 있다.

<142> 용매 캐스팅에 사용되는 유기 용매는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 녹여 적당한 점도를 나타내는 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에테르, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 케톤, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에스테르, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 탄화수소, 및 방향족 화합물 군으로부터 1

종 이상 선택할 수 있다. 상기 에테르, 케톤, 및 에스테르 화합물은 환 구조를 가질 수 있으며 에테르, 케톤, 에스테르의 관능기를 두 개 이상 갖는 화합물도 사용될 수 있으며, 하나 이상의 관능기와 할로젠 원소를 함께 갖고 있는 화합물도 사용될 수 있다.

<143>      상기 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에테르의 예는 디이소프로필 에테르, 디메톡시메탄, 또는 테트라하이드로퓨란 등이 있으며, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에스테르의 예는 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 또는 펜틸 아세테이트 등이 있으며, 할로젠화 탄화수소는 바람직하게 1 또는 4 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 하나의 탄소원자를 갖고, 바람직한 할로젠 원자는 염소이며 대표적인 예로서는 메틸렌 클로라이드이다. 또한 방향족 화합물의 예는 벤젠, 톨루엔, 또는 클로로벤젠 등이 있다.

<144>      고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름을 제조하는 방법은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자 함량 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 중량%으로 용매에 투입하고 상온에서 교반하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때 제조된 용액의 점도는 100 내지 50000 cps, 더욱 바람직하게는 500 내지 20000 cps 가 용매 캐스팅에 바람직하며, 필름의 기계적인 강도와 내열성, 내광성, 취급성을 개선하기 위하여 가소제, 열화 방지제, 자외선 안정제, 또는 대전 방지제와 같은 첨가제를 첨가할 수 있다.

<145>      상기 가소제는 카르복실산 에스테르 또는 인산 에스테르를 사용할 수 있다. 카르복실산 에스테르의 예는 디메틸 프탈레이트(DMP), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디부틸 프탈레이트(DBP), 디옥틸 프탈레이트(DOP), 디페닐 프탈레이트(DPP), 또는 디에틸헥실 프탈레이트(DEHP) 등이 있으며, 인산 에스테르의 예는 트리페닐 포스페이트(TPP), 또는 트리크레실 포스페이트(TCP) 등이 있다. 이들 저분자량의 가소제를 지나치게 많이 사용하게 되면 필름 표면으로의

확산으로 인한 내구성의 저하와 같은 문제가 발생할 수 있으므로 적당한 수준(예를 들면 0.1, 내지 20 중량% 범위)에서 사용하는 것이 바람직하며, 유리전이 온도가 높은 고리형 올레핀계 부가 중합체일수록 가소제의 함량을 증가시키는 것이 바람직하다.

<146>      상기 열화 방지제는 페놀계 유도체 또는 방향족 아민계를 사용하는 것이 바람직하며, 필름의 광학적, 기계적 성질 및 내구성을 저하시키지 않는 범위에서 사용량을 설정하는 것이 바람직하다.

<147>      상기 페놀계 열화 방지제의 예는 옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-터셔리-부틸페닐) 프로피오네이트(Octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl) propionate; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 1076), 테트라비스[메틸렌-3-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트 메탄(Tetrabis[methylene-3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 1010), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시벤질) 벤젠( 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzen; Ciba-Geigy사 제조 Irganox 1330), 또는 트리스-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시벤질)이소아민(Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) isoamine; Ciba-Geigy사 제조 Irganox 3114) 등이 있다.

<148>      또한 상기 방향족 아민계 열화 방지제의 예는 페닐-알파-나프틸아민(Phenyl- $\alpha$ -naphthylamine), 페닐-베타-나프틸아민(Phenyl- $\beta$ -naphthylamine), N,N'-디페닐-파라-페닐렌디아민(N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine), 또는 N,N'-디-베타-나프틸-파라-페닐렌디아민(N,N'-Di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylenediamine) 등이 있다.

<149>      상기 열화 방지제는 과산화물 분해제인 포스파이트계 화합물 또는 설파이드계 화합물과 함께 사용될 수 있다. 포스파이트계 과산화물 분해제의 예는 트리스(2,4-디-터셔리-부틸페닐)

포스파이트(Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phospite; Ciba-Geigy사 제조 Irgafos 168) 등이 있으며, 설파이드계 과산화물 분해제의 예는 디라우릴 설파이드(Dilauryl sulfide), 디라우릴 티오 디프로피오네이트(Dilauryl thiodipropionate), 디스테아릴 티오 디프로피오네이트(Distearyl thiodipropionate), 머캅토벤조티오아졸(Mercaptobenzothioazole), 테트라메틸티우라인 디설파이드(Tetramethylthiurain disulfide) 등이 있다.

<150>      상기 자외선 안정제는 벤조페논계, 살리실산계, 또는 벤조트리아계를 사용하는 것이 바람직하며, 벤조페논계 자외선 안정제의 예는 2-히드록시-4-옥톡시벤조페논(2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone), 또는 2,2'-디히드록시-4,4'-디옥톡시 벤조페논(2,2'-Dihydroxy-4,4'-dioctoxy benzophenone) 등이 있으며, 살리실산계 자외선 안정제의 예는 파라-옥틸 페닐 살리실레이트(p-Octyl phenyl salicylate) 등이 있으며, 벤조 트리아계 자외선 안정제의 예는 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐) 벤조페논(2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl) benzophenone) 등이 있다.

<151>      상기 대전 방지제는 폴리노보넨 용액에 혼합하여 사용할 수 있는 대전방지제라면 전부 사용 가능하며, 특히 표면 고유 저항이  $10^{10}$   $\Omega$  이하인 것이 바람직하다. 사용 가능한 대전 방지제의 종류는 비이온계, 음이온성, 또는 양이온성 대전방지제등이 있다.

<152>      비이온계 대전 방지제는 폴리 옥시 에틸렌 알킬 에테르 류, 폴리 옥시 에틸렌 알킬 페놀 에테르 류, 폴리 옥시 에틸렌 알킬 에스테르 류, 폴리옥시 에틸렌 스테아릴 아민, 또는 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민 등이 있다.

<153>      음이온성 대전방지제는 황산 에스테르 염류, 알킬 알릴 술폰산 염류, 지방족 아마이드 술폰산 염류, 또는 인산 에스테르 염류 등이 있다.

- 154> 양이온성 대전 방지제는 지방족 아민 염류, 알킬 피리디늄 염, 이미다졸린 유도체, 베타 인형 고급 알킬 아미노 유도체, 황산 에스테르 유도체, 또는 인산 에스테르 유도체 등이 있다.
- 155> 이외에도 이온성 고분자 화합물을 들 수 있으며, 일본공개특허공보 소49-23828호에 개시된 음이온성 고분자 화합물, 일본공개특허공보 소55-734호, 일본공개특허공보 소59-14735호, 일본공개특허공보 소57-18175호에 개시된 주 고리 중에 해리기를 갖는 아이오넨 형 화합물, 일본공개특허공보 소53-13223호에 개시된 양이온성 고분자 화합물과 일본공개특허공보 평 5-230161호에 개시된 그라프트 공중합체 등이 대전 방지제로 사용될 수 있다.
- 156> 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체 용액을 경면 상태로 연마된 밴드나 드럼 또는 유리판 위에 캐스팅 또는 코팅하고 용매를 건조하여 광학 필름 또는 시트를 얻을 수 있다. 용매 건조 온도는 사용하는 용매의 종류에 따라 선택할 수 있다. 경면 상태로 연마된 금속 혹은 유리 기재는 표면온도가 상온 이하가 좋다. 용매를 충분히 건조한 후 형성된 필름 또는 시트는 금속 또는 유리 기재로부터 박리한다.
- 157> 이와 같이 제조되는 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 필름은 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값( $R_{th}$ )이 60 내지 800 nm을 만족하는 광학 이방성 투명 필름이다:
- 158> (수학식 1)
- 159> 
$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$
- 160> 상기 수학식 1의 식에서,
- 161>  $n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,
- 162>  $n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향(z-axis)의 굴절률이고,
- 163> d는 필름의 두께이다.



<164> 특히 필름 두께를 30 내지 200  $\mu\text{m}$ 로 하였을 때  $R_{th}$  값이 30 내지 1000 nm, 보다 바람직하게는 필름 두께를 50 내지 150  $\mu\text{m}$ 로 하였을 때  $R_{th}$  값이 60 내지 600 nm의 범위를 가질 수 있다. 이 필름은 투명성이 우수하여 400 내지 800 nm에서의 광 투과도가 90 % 이상이며, 일정한 경사각에서의 두 파장에서의 위상차 비 값 ( $R_{450}/R_{550}$ )과 ( $R_{650}/R_{550}$ )은 각각 1.05 이하, 0.95 이상인 플랫(flat)한 파장 분산 특성을 나타낸다. 상기  $R_{450}$ 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고,  $R_{550}$ 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며,  $R_{650}$ 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이다. 이러한 플랫(flat)한 파장 분산 특성은 필요에 따라서 블렌딩 또는 중합체에 작용기의 도입으로 변화가 가능하다. 실제로 두 파장에서의 위상차 비는 ( $R_{450}/R_{550}$ )가 1 내지 1.05, ( $R_{650}/R_{550}$ )은 0.95 내지 1을 나타낸다.

<165> 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 필름은 광학 이방성을 가지면서도 접착성이 매우 우수하여 폴리비닐알코올(PVA) 편광막에 부착시켜 사용할 수 있다. 또한 필요시 코로나 방전 처리, 글로우 방전처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 코팅 처리로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 표면처리를 하여 부착할 수도 있다.

<166> 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 이방성 필름을 편광막의 보호층으로 적층한 편광판은 액정 표시 장치에 포함되어 넓은 각도의 광 시야각에서 선명한 화질을 갖고 구동셀의 ON/OFF시의 밝기 콘트라스트(contrast)를 향상시킬 수 있으며, 특히 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이  $n_x \cong n_y < n_z$  관계 ( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모드의 액정 표시 장치를 구현할 수 있다.

<167> 본 발명에서 사용되는 편광막은 PVA 필름에 요오드 또는 이색성 염료를 염착시켜서 제조한 편광막이 바람직하며, 이의 제조 방법은 특정한 방법으로 한정되지 않는다.

- <168> 본 발명의 일체형 편광판은 상기 두께 방향으로 네가티브 복굴절을 갖는 고리형 올레핀계 보상 보호 필름을 편광막의 어느 한 쪽 면에 적층함으로써 완성할 수 있는데, 이때 편광막의 다른 한쪽의 보호층은 투명 광학 필름이면 모두 가능하다. 또한 편광막의 양면에 모두 적층하여 제조될 수 있다. 본 발명의 고리형 올레핀계 네가티브 C-플레이트(C-plate)를 편광막의 보호층으로 합지할 때 면내의 위상차가 거의 없으므로 연속 공정인 롤-투-롤(roll-to-roll) 합지가 가능하다. 편광막과의 합지는 접착제를 이용한 접착 방식을 사용할 수 있는데 이때 사용할 수 있는 접착제는 PVA 접착제 수용액 또는 폴리우레탄계 접착제, 에폭시계 접착제, 스타이렌계 접착제, 혹은 핫멜트형 접착제를 예로 들 수 있다.
- <169> PVA 접착제를 사용할 경우 고리형 올레핀계 보상 보호 필름을 코로나 방전 또는 프라즈마 처리, 이온 빔 처리 등의 표면 처리를 실시한 후, 롤 코터, 바 코터, 나이프 코터 또는 캐필러리 코터 등으로 코팅을 하고, 완전히 건조되기 전에 두 개의 롤(roll)로 가열 압착하거나 상온 압착하여 적층할 수 있다.
- <170> 폴리우레탄계 접착제를 사용할 경우 광의 노출에 황변이 없는 지방족 아이소시아네이트계를 사용하는 것이 바람직하며, 1 액형 또는 2 액형의 드라이 라미네이트용 접착제나 이소시아네이트와 하이드록시 그룹과의 반응성이 비교적 낮은 경우 아세테이트계, 케톤계, 에테르계 및 방향족 용매 등에 희석된 용액형 접착제를 사용할 수도 있다. 이때 점도는 5000 cps 이하의 비교적 낮은 편이 좋다. 또한 스티렌 부타디엔 고무계 접착제, 에폭시계 2 액 경화형 접착제 등을 들 수 있다. 상기 접착제들은 저장 안정성이 우수하면서, 400~800 nm에서의 광 투과도가 90 % 이상의 우수한 것이 바람직하다. 이밖에도 핫멜트(Hot Melt) 접착제를 고리형 올레핀계 보상 보호 필름에 코팅한 필름을 편광막과 가열 압착롤을 사용하여 적층할 수도 있다.

<171> 접착력을 향상시키기 위하여 고리형 올레핀계 보호 보상 필름의 표면에 프라이어층을 코팅하거나 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 이온 빔 처리 등을 적용할 수도 있다. 또한 충분한 접착력을 발휘할 수 있다면 점착제도 적용이 가능하다. 점착제는 적층 후 열 또는 자외선(UV)에 의하여 충분한 경화가 일어나 기계적 강도가 점착제 수준으로 향상되는 것이 바람직하며, 계면 점착력도 매우 커서 점착제가 부착된 양쪽 필름 중 어느 한 쪽의 파괴 없이 박리가 되지 않는 정도의 접착력을 가지고 있는 것이 바람직하다.

<172> 점착제로서는 광학 투명성이 뛰어난 천연 고무, 합성고무 또는 엘라스토머, 염화 비닐/초산 비닐 공중합체, 폴리비닐 알킬 에테르, 폴리아크릴레이트, 변성 폴리올레핀 수지계 점착제 등과 여기에 이소시아네이트 등의 경화제를 첨가한 경화형 점착제를 예로 들 수 있다.

<173> 또한 현재 널리 사용되고 있는 편광막의 보호층인 TAC(Triacetata cellulose)는 비교적 높은 수분 흡습성을 보이므로 고온, 고습의 환경에서 빛샘, 편광도의 저하와 같은 문제가 발생한다. 그러나 본 발명의 부가 중합된 고리형 올레핀계로부터 제조된 투명 필름을 편광막의 보호층으로 사용한 편광판은 TAC(Triacetate cellulose)를 보호필름으로 하는 편광판 보다 고온, 고습의 환경에서 빛샘, 편광도의 저하에서 향상된 내구성을 보인다.

<174> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

<175> [실시예]

<176> 제조예 1

<177> (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르의 중합)

<178> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비율로 투입하였다.

<179> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

<180> 반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(PMeNB) 중합체를 얻었다.

<181> 제조예 2

<182> (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합)

<183> 중합반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 노보넨과 용매로 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비율로 투입하였다.

<184> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

<185> 반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공 오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합체 (PBeNB)를 얻었다

<186> 제조예 3

<187> (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=7/3))

<188> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 3:7 몰 비로 투입하고 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

<189> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의 Pd(acac)<sub>2</sub>과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

<190> 반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 (PBe-7-Me-3-NB)를 얻었다.

<191> 제조예 4

<192> (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=5/5))

- 193> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 5:5 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.
- 194> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.
- 195> 반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부틸에스테르 5:5 공중합체 (PBe-5-Me-5-NB)를 얻었다
- <196> 제조예 5
- <197> (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=3/7))
- <198> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 각각 3:7 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.
- <199> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01몰 %  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰% 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium

tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

200> 반응 20 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부틸에스테르 3:7 공중합체 (PBe-3-Me-7-NB)를 얻었다

201> 제조예 6

202> (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르-부틸 노보넨 공중합 (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 /부틸 노보넨 = 7/3))

203> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 부틸 노보넨을 7:3 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

204> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 Pd(acac)<sub>2</sub>과 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

205> 반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸 노보넨 7:3 공중합체 (PBu-7-Me-3-NB)를 얻었다

<206> 제조예 7

<207> (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르-부틸 노보넨 공중합 (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 /부틸 노보넨 = 5/5))

<208> 중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 부틸 노보넨을 5:5 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

<209> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰%의  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

<210> 반응 18 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸 노보넨 5:5 공중합체 (PBu-5-Me-5-NB)를 얻었다

<211> 제조예 8

<212> (아세테이트 노보넨 중합)

<213> 중합 반응기에 단량체로 아세테이트 노보넨과 정제된 톨루엔을 1:1 중량비로 투입하였다

<214> 이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.03 몰%의  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.03 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 단량체 대비 0.06 몰%의 디메



틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium

tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 17 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

- <215> 반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 아세테이트 중합체(PAcNB)를 얻었다.

<216> 실시에 1~8

<217> (필름 제작)

- <218> 상기 제조예 1 내지 8에서 제조된 노보넨계 부가 중합체에 산화방지제로 Irganox 1010 (Ciba사 제조)을 중합체 대비 0.3 wt % 투입하여 유기 용매로 메틸렌 클로라이드를 사용하여 고형분 35 wt % 용액을 제조하였다. 이 용액을 밴드 캐스팅기 (유효길이: 8m, 폭: 300 mm)를 사용하여 밴드상에 캐스팅 하였다. 용매의 건조 후 밴드에서 박리하여 두께 편차가 2% 이내의 투명 필름을 얻었다. 상기 필름을 100℃ 에서 4 시간 동안 2차 건조 시킨 후 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 굴절률(n)을 측정하고, 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 제조; KOBRA-21 ADH)를 이용하여 면내의 위상차 값( $R_e$ )을 측정하고, 입사광과 필름면과의 각도가 50°일때의 위상차 값( $R_\theta$ )을 측정하고, 하기 수학적 식 3에 따라서 필름 두께 방향의 위상차 값( $R_{th}$ )을 구하였다.

<219> (수학적 식 3)

<220> 
$$R_{th} = \frac{R_\theta \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

- <221> 또한  $R_e$  와  $R_{th}$  값에서 필름의 두께를 나누어 굴절률차 ( $n_x-n_y$ )와 굴절률차( $n_y-n_z$ )를 구하였다. 하기 표 1에 각각의 투명 필름의 두께와 400~800nm 에서의 광투과도를 정리하였으며, 하기 표 2에 각각의 투명 필름의 ( $n_x-n_y$ ),  $R_\theta$ ,  $R_{th}$ , ( $n_y-n_z$ )를 정리하였다.

&lt;222&gt; 【표 1】

구 분	고리형 올레핀계 중합체	필름 물성	
		두께( $\mu m$ )	광 투과도(%)
실시예 1	제조예 1의 폴리머, PMeNB	106	92
실시예 2	제조예 2의 폴리머, PBeNB	125	91
실시예 3	제조예 3의 폴리머, PBe-7-Me-3-NB	121	92
실시예 4	제조예 4의 폴리머, PBe-5-Me-5-NB	116	91
실시예 5	제조예 5의 폴리머, PBe-3-Me-7-NB	102	92
실시예 6	제조예 6의 폴리머, PBu-3-Me-7-NB	101	91
실시예 7	제조예 7의 폴리머, PBu-5-Me-5-NB	102	91
실시예 8	제조예 8의 폴리머, PAcNB	103	91

&lt;223&gt; 【표 2】

구 분	폴리머	n (굴절률)	( $n_x-n_y$ ) $\times 10^3$	$R_{th}(nm/\mu m)$	( $n_y-n_z$ ) $\times 10^3$
실시예 1 의 필름	제조예 1의 폴리머 PMeNB	1.52	0.02	5.69	5.69
실시예 2 의 필름	제조예 2의 폴리머 PBeNB	1.50	0.03	2.11	2.11
실시예 3 의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.51	0.02	3.12	3.12
실시예 4 의 필름	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	1.51	0.02	3.38	3.38
실시예 5 의 필름	제조예 5의 폴리머 PBe-3-Me-7-NB	1.52	0.03	4.15	4.15
실시예 6 의 필름	제조예 6의 폴리머 PBu-7-Me-3-NB	1.52	0.03	3.43	3.43
실시예 7 의 필름	제조예 7의 폴리머 PBu-5-Me-5-NB	1.51	0.02	3.78	3.78
실시예 8 의 필름	제조예 8의 폴리머 PAcNB	1.52	0.02	5.45	5.45

- <224> 또한  $n_y > n_z$  인 트리아세테이트 셀룰로즈 필름을 겹쳐서  $R_\theta$ 를 측정하였을 경우 모든 고리형 올레핀계 필름의  $R_\theta$  값이 증가하였으며, 이는 고리형 올레핀계 필름의  $R_{th}$ 는 두께 방향으

로 네가티브 복굴절을(negative birefringence;  $n_y > n_z$ )에 의한 것임을 보여준다. 상기 실시예 1~13에서 얻은 투명 필름을 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 사제조, KOBRA-21 ADH)를 이용하여 입사각을  $50^\circ$ 로 하여 파장이 다른 ( $\lambda = 479.4 \text{ nm}, 548 \text{ nm}, 629 \text{ nm}, 747.7 \text{ nm}$ ) 경우의  $R_\theta$  값을 측정하고, 표준 파장( $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ )에서의  $R_\theta$  값과의 비인  $R_{50}(\lambda) / R_{50}(\lambda_0)$ 를 구하여 하기 표 3에 정리하였다.

<225> 【표 3】

구분	폴리머	$R_{50}(479.4) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(548) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(629) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(747.7) / R_{50}(\lambda_0)$
실시예 2의 필름	제조예 2의 폴리머 PBeNB	1.007	1.000	0.998	0.987
실시예 3의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.007	1.000	1.000	0.983
실시예 4의 필름	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	1.010	1.000	0.997	0.965
실시예 5의 필름	제조예 5의 폴리머 PBe-3-Me-7-NB	1.008	1.000	1.000	0.992
실시예 6의 필름	제조예 6의 폴리머 PBU-3-Me-7-NB	1.007	1.000	0.997	0.968
실시예 7의 필름	제조예 7의 폴리머 PBU-5-Me-5-NB	1.010	1.000	0.993	0.972

<226> 실시예 9~12

<227> (일체형 편광판의 제조)

<228> PVA에 요오드를 염착 배향시킨 편광막의 한쪽면에 PVA 수용성 접착제(3 중량%)을 이용하여 NaOH로 표면 처리한 두께  $80 \mu\text{m}$ 의 TAC를 합지한 후, 하기 표 4에 제시된 것처럼 실시예 1 내지 8에서 제조된 고리형 올레핀계 네가티브 C-plate인 보상 보호층의 한 면을 코로나 방전 처리한 후, 코로나 처리된 면에 상기 수용성 접착제를 그라비아 롤 코터로 코팅한 후 편광막의 다른 한 면에 합지롤로 합지하고,  $80^\circ\text{C}$ 에서 8 분간 건조하여 타원 일체형 편광판을 제작하였

다. 이때 코로나 방전 처리 속도는 2 m/min 이었고 처리 양은  $0.4 \text{ KV} \cdot \text{A} \cdot \text{min}/\text{m}^2$  이었으며 코로나 방전 주파수는 ~10 KHz 였고, 전극과 유전체 를 사이의 거리는 1.8 mm 이었다.

<229> 상기 방법으로 제조된 일체형 편광판을 코로나 방전 처리가 되지 않은 보상 보호 필름의 면에 아크릴계 접착제를 두께 약 30  $\mu\text{m}$ 로 코팅한 후 1.2 mm 두께의 유리판에 직교 상태로 부착한 후 400~700 nm에서의 광 투과도와 편광도를 측정한 후 고온, 고습 시험을 60  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 상대습도로 500 시간 동안 처리한 후 광 투과도와 편광도의 변화를 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

<230> 상기 고온, 고습 환경에서 처리된 일체형 편광판에서 박리, 얼룩, 기포, 주름 등의 문제점이 관찰되지 않았다. 또한 상기 일체형 편광판들의 고온 고습 시험 후 복굴절율의 변화도 또한 비교적 작아서 정면에서의 관찰시 시료 위치별 불균일 대조비 발생이 적었다.

<231> 【표 4】

보호 보상층		초기치		60 $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH, 500 시간 후	
		광투과도(%)	편광도(%)	광투과도(%)	편광도(%)
실시예 9	실시예 2의 필름 PBeNB	43.50	99.92	43.51	99.87
실시예 10	실시예 3의 필름 PBe-7-Me-3 NB	43.42	99.92	43.44	99.88
실시예 11	실시예 4의 필름 PBe-5-Me-5 NB	43.44	99.91	43.45	99.87

<232> 비교예 1

<233> 상기 실시예 9 내지 11에서 사용한 것과 동일한 편광막의 양면에 NaOH 용액으로 표면 처리된 두께 80  $\mu\text{m}$ 의 TAC 보호 필름을 수용성 PVA 접착제(3 wt% 수용액)을 사용하여 그래비아 코터로 표면처리된 면에 코팅하여 편광막의 한쪽면에 합지 한 후 다른 쪽 면을 같은 방법으로 합지하여 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 분간 건조 하여 편광판을 얻었다.

234> 상기 실시예 9 내지 11에서 사용한 것과 동일한 아크릴계 점착제를 TAC 보호 필름 위에 30  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 후 두께 1.2 mm의 유리판에 직교 상태로 부착한 후 광투과도와 편광도는 각각 43.43 %와 99.92 % 이었다. 상기 편광판을 후 고온 고습 시험을 60  $^{\circ}\text{C}$ , 90 % RH 상대 습도에서 500 시간 동안 처리한 후 투과도와 편광도는 각각 43.50 % 와 99.79 % 였다. 또한 편광막의 양면에 TAC으로 합지된 편광판은 고온 고습 시험 후 복굴절율의 변화가 커서 편광판 직교 상태로 관찰시 시료 위치별 불균일 대조비가 컸다.

#### 【발명의 효과】

235> 본 발명의 일체형 편광판은 종래의 두께 방향의 광학 보상을 위해 편광판의 보호층에 디스코틱 액정과 같은 유기물질의 코팅과 같은 공정을 실시할 필요없이 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률의 조절이 가능한 네가티브 C-플레이트형 광학 이방성 보상 보호 필름을 편광막의 적어도 어느 한 면에 부착하여 제조된 일체형 편광판으로서 TAC을 보호층으로 사용하는 편광판보다 고온, 고습에서의 내구성이 우수하고 액정이 ON 또는 OFF 상태일 때 두께 방향으로 포지티브(positive) 복굴절율을 갖는 액정 표시 장치에서 향상된 광시야각을 갖는다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

- a) 편광막; 및
- b) 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 투명 필름의 보호층을 포함하는 편광판.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,  
상기 투명 필름이 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형 필름인 편광판.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,  
상기 투명 필름이 편광막의 어느 한 면에 합지된 편광판.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서,  
상기 투명 필름이 편광막의 양 면에 합지된 편광판.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서,  
상기 투명 필름은 두께를 30 내지 200  $\mu\text{m}$ 로 하였을 때의 하기 수학식 1로 표시되는 리타데이션 값( $R_{th}$ )이 60 내지 1000 nm인 편광판:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

$d$ 는 필름의 두께이다.

#### 【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

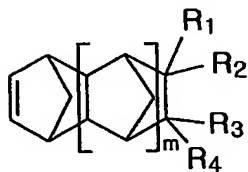
i) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 호모 중합체; 또는

ii) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 서로 다른 2 종 이상을 공중합하여 얻은 공중

합체

인 편광판:

(화학식 1)



상기 화학식 1의 식에서,

$m$ 은 0 내지 4의 정수이고,

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$  는 각각 독립적으로, 또는 동시에, 수소; 할로젠;

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl), 할로알케닐(haloalkenyl), 또는 할로비닐(halovinyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 할로시클로알킬(halocycloalkyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 할로아릴(haloaryl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 할로아랄킬(haloaralkyl); 탄소수 3 내지 20의 할로알키닐(haloalkynyl); 및 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

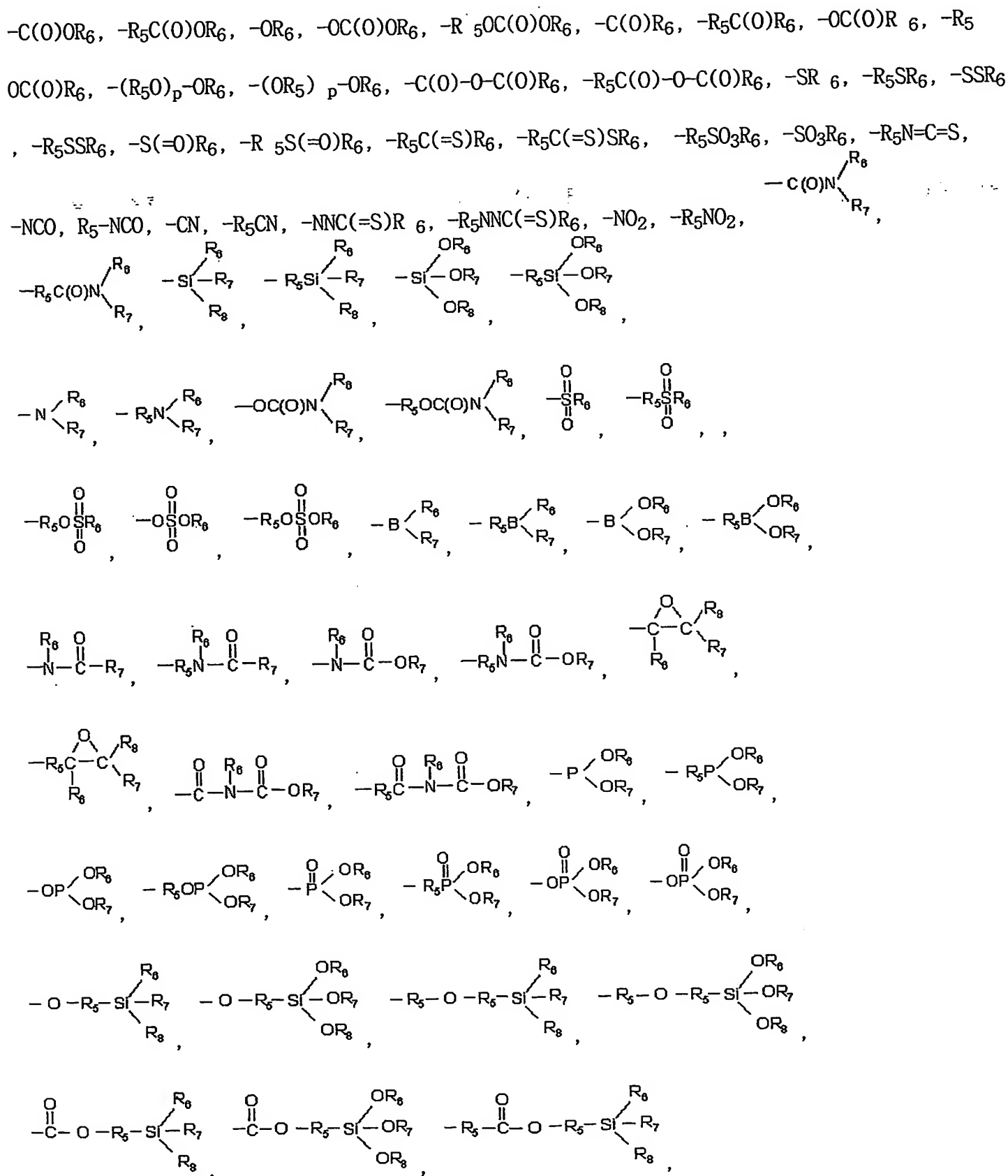
상기  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$  는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면  $R_1$  과  $R_2$ , 또는  $R_3$  와  $R_4$  가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리텐 그룹을 형성할 수 있고, 또는  $R_1$  또는  $R_2$  가  $R_3$  및  $R_4$  중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

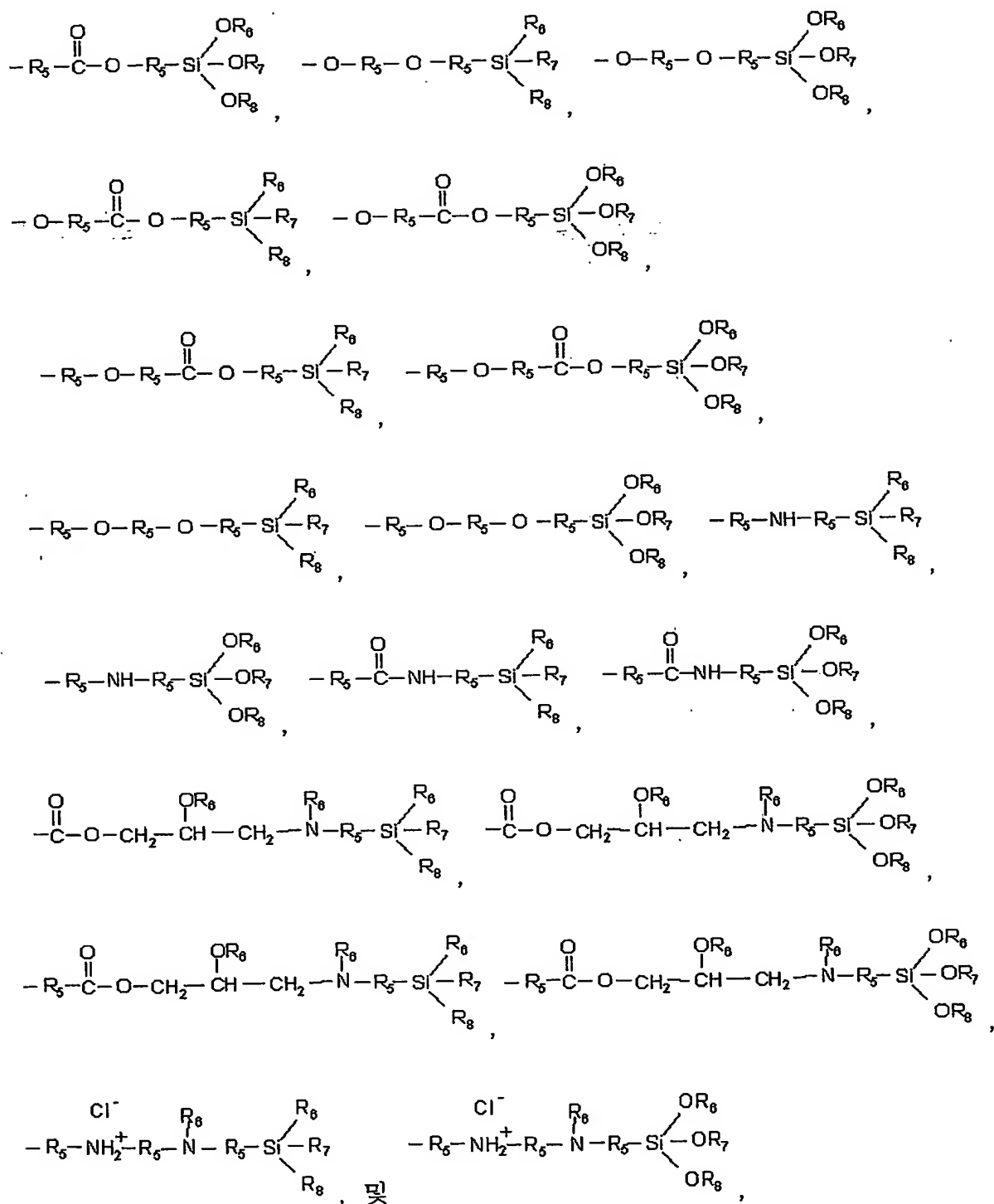
#### 【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1의 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)가 하기 작용기로부터 선택되는 편광판:







상기 작용기의 각각의  $R_5$  는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지

12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬 (aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이고,

각각의  $R_6$ ,  $R_7$ , 및  $R_8$  은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴, 아릴록시, 할로아릴록시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬 (aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이며,

각각의  $p$ 는 1 내지 10의 정수이다.

#### 【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 비극성 작용기를 함유하는 올레핀계 부가 중합체인 편광판.

#### 【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 함유하는 올레핀계 부가 중합체인 편광판.

**【청구항 10】**

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 또는 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체인 편광판.

**【청구항 11】**

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체인 편광판.

**【청구항 12】**

제 1 항에 있어서,

상기 투명 필름이 1 종 이상의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 블렌드를 포함하는 편광판.

**【청구항 13】**

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 노보넨계 단량체를 10 족의 전이금속 촉매 하에 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 편광판.

**【청구항 14】**

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체를

i ) 10 족의 전이금속 화합물의 촉매성분;

ii) 15족 원소를 포함하는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물의 조촉매 성분; 및

iii ) 상기 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 13족 원소를 포함하는 염의 조촉매 성분

을 포함하는 촉매 시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 편광판.

#### 【청구항 15】

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를

i ) 10 족의 전이금속 화합물;

ii ) 콘 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체인 편광판.

## 【청구항 16】

제 1 항에 있어서,

상기 투명 필름이 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 용해한 후 이 용액을 캐스팅하여 필름으로 제조하는 단계를 포함하는 용매 캐스팅법으로 제조되는 편광판.

## 【청구항 17】

제 1 항에 있어서,

상기 투명 필름이 코로나 방전 처리, 글로우 방전처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 및 코팅 처리로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 표면처리가 실시된 편광판.

## 【청구항 18】

하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값( $R_{th}$ )은 60 내지 1000 nm이고, 파장 분산 특성인 일정한 경사각에서 관찰되는 두 파장에서의 위상차비는 ( $R_{450}/R_{550}$ )이 1 내지 1.05 이고, ( $R_{650}/R_{550}$ )이 0.95 내지 1 인 광학 이방성 투명 필름을 편광막의 적어도 어느 한 면에 합지한 일체형 편광판:

상기  $R_{450}$ 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고,  $R_{550}$ 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며,  $R_{650}$ 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이며,

(수학적 식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 식 1의 식에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,  
 $d$ 는 필름의 두께이다.

【청구항 19】

제 18 항에 있어서,

상기 광학 이방성 투명 필름은 400 내지 800 nm에서의 광 투과도가 적어도 90 % 인 일체형 편광판.

【청구항 20】

제 18 항에 있어서,

상기 광학 이방성 투명 필름이 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 일체형 편광판.

【청구항 21】

제 18 항에 있어서,

상기 광학 이방성 투명 필름은 두께를 30 내지 200  $\mu\text{m}$ 로 하였을 때의 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값( $R_{th}$ )이 60 내지 1000 nm인 일체형 편광판:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

$d$ 는 필름의 두께이다.

#### 【청구항 22】

제 18 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름의 굴절률이  $n_x \cong n_y < n_z$  관계( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 일체형 편광판.

#### 【청구항 23】

제 18 항에 있어서,

상기 편광판이 네가티브 C-플레이트(C-plate)의 광학 보상 기능과 편광판의 기능을 함께 하는 일체형 편광판.

#### 【청구항 24】

두께 방향으로 네가티브 복굴절을 갖는 편광판의 제조방법에 있어서,

- a) 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 노보넨계 부가 중합체를 제조하는 단계;
- b) 상기 노보넨계 부가 중합체를 용매에 용해하여 노보넨계 부가 중합체 용액을 제조하는 단계;
- c) 상기 노보넨계 부가 중합체 용액을 기판 위에 코팅, 또는 캐스팅하고 건조하는 캐스팅(casting) 단계; 및



d) 상기 캐스팅 된 필름을 편광막과 합지하는 단계  
를 포함하는 편광판의 제조방법.

【청구항 25】

제 24 항에 있어서,

상기 d)단계의 합지는 c)단계의 캐스팅하여 얻은 필름을 코로나 방전 처리, 글로우 방전 처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 또는 코팅 하는 표면처리를 한 후에 실시하는 편광판의 제조 방법.

【청구항 26】

제 24 항에 있어서,

상기 편광판은 편광막 및 편광막의 양면 또는 어느 한 면에 구비된 보호층을 포함하는 편광판인 편광판의 제조방법.

【청구항 27】

제 1 항 또는 제 18 항 기재의 편광판을 포함하는 액정 표시 장치.

【청구항 28】

제 27 항에 있어서,

상기 액정 표시 장치는 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이  $n_x \cong n_y < n_z$  관계( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모드를 포함하는 액정 표시 장치.

	<b>【서지사항】</b>
<b>【서류명】</b>	명세서 등 보정서
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【제출일자】</b>	2003.10.02
<b>【제출인】</b>	
<b>【명칭】</b>	주식회사 엘지화학
<b>【출원인코드】</b>	1-2001-013456-3
<b>【사건과의 관계】</b>	출원인
<b>【대리인】</b>	
<b>【명칭】</b>	유미특허법인
<b>【대리인코드】</b>	9-2001-100003-6
<b>【지정된변리사】</b>	김원호
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2002-070355-6
<b>【사건의 표시】</b>	
<b>【출원번호】</b>	10-2003-0007474
<b>【출원일자】</b>	2003.02.06
<b>【심사청구일자】</b>	2003.02.06
<b>【발명의 명칭】</b>	일체형 편광판 및 이의 제조방법
<b>【제출원인】</b>	
<b>【접수번호】</b>	1-1-2003-0041765-00
<b>【접수일자】</b>	2003.02.06
<b>【보정할 서류】</b>	명세서등
<b>【보정할 사항】</b>	
<b>【보정대상항목】</b>	별지와 같음
<b>【보정방법】</b>	별지와 같음
<b>【보정내용】</b>	별지와 같음
<b>【취지】</b>	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
<b>【수수료】</b>	
<b>【보정료】</b>	0 원
<b>【추가심사청구료】</b>	0 원
<b>【기타 수수료】</b>	0 원
<b>【합계】</b>	0 원

0030007474

출력 일자: 2004/2/13

【첨부서류】

1. 보정내용을 증명하는 서류[발명의 상세한 설명 및 특허청구범위 보정]\_1통

【보정대상항목】 식별번호 166

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 이방성 필름을 편광막의 보호층으로 적층한 편광판은 액정 표시 장치에 포함되어 넓은 각도의 광 시야각에서 선명한 화질을 갖고 구동셀의 ON/OFF시의 밝기 콘트라스트(contrast)를 향상시킬 수 있으며, 특히 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이  $n_x = n_y > n_z$  관계 ( $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모드의 액정 표시 장치를 구현할 수 있다.

【보정대상항목】 청구항 22

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 18 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름의 굴절률이  $n_x = n_y > n_z$  관계( $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 일체형 편광판.

【보정대상항목】 청구항 28

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 27 항에 있어서,

상기 액정 표시 장치는 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이  $n_x = n_y > n_z$  관계( $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모드를 포함하는 액정 표시 장치.